



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0711 653 B 1**

⑩ **DE 695 15 962 T 2**

⑤① Int. Cl. 7:
B 32 B 17/10
C 03 C 27/12

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 695 15 962.3
 ⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 95 307 981.1
 ⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 8. 11. 1995
 ⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 15. 5. 1996
 ⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 29. 3. 2000
 ④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 7. 12. 2000

- ③⑩ Unionspriorität:
27396994 08. 11. 1994 JP
- ⑦③ Patentinhaber:
Nippon Sheet Glass Co., Ltd., Osaka, JP
- ⑦④ Vertreter:
Weickmann & Weickmann, 81679 München
- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

- ⑦② Erfinder:
Kobayashi, Hiroaki, Osaka-shi, Osaka, JP; Shiiki,
Satoshi, Osaka-shi, Osaka, JP; Kawaguchi, Jun,
Osaka-shi, Osaka, JP; Teranishi, Toyoyuki,
Osaka-shi, Osaka, JP

⑤④ Wärme und Ultraviolettstrahlen blockierender Glas

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 15 962 T 2

DE 695 15 962 T 2

08.12.99

1-6. Dez. 1999

- 1 -

Europäische Patentanmeldung

Nr. 95 307 981.1

Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

21631P DEU/WWMD

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Scheibe aus Ultraviolett-sperrendem Glas, das in der Lage ist, darauf aufgebrachte Ultraviolettstrahlen zu sperren oder zu blocken und auch darauf aufgebrachtes Wasser abzuweisen, und eine Scheibe aus Wärme-sperrendem Glas, das in der Lage ist, darauf aufgebrachte Wärmestrahlen zu sperren oder zu blocken und auch darauf aufgebrachtes Wasser abzuweisen.

Beschreibung des Standes der Technik:

Einige Fensterglasscheiben zur Verwendung bei Automobilen umfassen Scheiben aus Ultraviolett-sperrendem Glas, die in der Lage sind, darauf aufgebrachte Ultraviolettstrahlen zu sperren oder zu blocken, um die Automobilfahrer und Passagiere davor zu schützen, einen Sonnenbrand zu bekommen, und auch um die Sitze und andere Innenteile davor schützen, durch ultraviolette Strahlen beschädigt zu werden. Herkömmliche Scheiben aus Ultraviolett-sperrendem Glas werden grob in solche klassifiziert, die eine Materialzusammensetzung aufweisen, die ausgewählt ist, um ultraviolette Strahlen zu sperren oder zu blocken und solche, die eine Oberflächenschicht aufweisen, die in der Lage ist, ultraviolette Strahlen zu sperren oder zu blocken.

Die Scheiben aus Ultraviolett-sperrendem Glas der letzteren Kategorie umfassen eine Glasscheibe, die einen mehrlagigen Film aufweist, der in der Lage ist, Strahlungen im Ultraviolettbereich zu reflektieren oder zu absorbieren, und der auf eine Oberfläche der Scheibe durch ein Vakuumabscheidungsverfahren, wie etwa Evaporation, Sputtern o.dgl., durch CLD, wie etwa ein Sol-Gel-Verfahren o.dgl. beschichtet wurde, eine

Glasscheibe, die ein Oberflächenbeschichtungsmittel aufweist, das ein Metall enthält, das in der Lage ist Strahlungen im Ultraviolettbereich zu absorbieren und im Vakuum auf eine Oberfläche der Scheibe aufgebracht oder beschichtet wurde und eine Glasscheibe, die ein Oberflächenbeschichtungsmittel aufweist, das ein organisches Material (Ultraviolett-Absorptionsmittel: UVA) aufweist, das in der Lage ist, Strahlungen im Ultraviolettbereich zu absorbieren und das auf eine Oberfläche der Scheibe beschichtet ist.

Bestimmte Automobilfensterglasscheiben umfassen Scheiben aus Wärme-reflektierendem Glas, das mit einem Wärme-reflektierenden Film zur Verringerung der Sonnenenergiemenge, die in den Passagierraum eintritt, beschichtet ist, um dadurch die Belastung der Klimaanlageinheit, die mit dem Passagierraum verbunden ist, zu verringern. Eine bekannte Wärme-reflektierende Glasscheibe weist einen Wärme-reflektierenden Film, gebildet auf einer Oberfläche der Glasscheibe und eine Deckschicht (Schutzschicht), gebildet auf der Oberfläche des Wärme-reflektierenden Films auf.

Wenn solche Scheiben aus Ultraviolett-sperrendem Glas, die eine Oberflächenschicht aufweisen, die in der Lage ist, Ultraviolettstrahlen zu sperren oder zu blocken, ungefärbt bleiben sollen und auch so wirksam beim Sperren von Ultraviolettstrahlungen wie laminierte Glasscheiben sein sollen, dann müssen sie mit einem Oberflächenbeschichtungsmittel beschichtet sein, das ein Ultraviolett-Absorptionsmittel (UVA) enthält. Wenn jedoch der Gehalt des UVA im Oberflächenbeschichtungsmittel erhöht wird, dann werden die Festigkeit und somit die Oberflächenhärte der Schicht des Oberflächenbeschichtungsmittels verringert, was die Schicht des Oberflächenbeschichtungsmittels anfällig gegenüber einer Beschädigung macht. Das UVA erleidet bei Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen in Gegenwart von Wasser eine komplexe Verschlechterung. Aus diesem Grund muß die Schicht des Oberflächenbeschichtungsmittels mit einer Deckschicht beschichtet werden.

06.12.99

- 3 -

Die Deckschicht, die somit als Schutzschicht auf die Oberflächenbeschichtungsschicht, die das UVA enthält oder die Oberfläche des Wärme-reflektierenden Films beschichtet wird, weist ihre eigenen Probleme auf. Insbesondere ist es für das gesamte Herstellungsverfahren notwendig, ein zusätzliches Verfahren zum Aufbau der Deckschicht einzuschließen. Da die Deckschicht normalerweise in einer Sauerstoffatmosphäre aufgebaut wird, ist die Wachstumsrate der Deckschicht äußerst gering, was in einer verringerten Produktivität resultiert. Die Scheiben aus Wärme-reflektierendem Glas, die mit der Deckschicht kombiniert werden, haben ein grelles Aussehen, da der Wärme-reflektierende Film und die Deckschicht Brechungsindizes aufweisen, die höher als der Brechungsindex von Glas sind.

Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Scheibe aus Ultraviolett-sperrendem Glas bereitzustellen, die in der Lage ist, darauf aufgebrachte Ultraviolettstrahlen zu sperren oder zu blocken und auch darauf aufgebrachtes Wasser abzuweisen, wobei die Scheibe aus Ultraviolett-sperrendem Glas kein Überzugsverfahren zu seiner Herstellung benötigt und kein grelles Aussehen aufweist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Scheibe aus Wärme-sperrendem Glas bereitzustellen, die in der Lage ist, darauf aufgebrachte Wärmestrahlen zu sperren oder zu blocken und auch darauf aufgebrachtes Wasser abzuweisen, wobei die Scheibe aus Wärme-sperrendem Glas kein Überzugsverfahren zu seiner Herstellung benötigt und kein grelles Aussehen aufweist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Scheibe aus Ultraviolett-sperrendem Glas bereitgestellt, umfassend eine Glasscheibe, eine Ultraviolett-Sperrschicht, angeordnet auf der Glasscheibe, und eine wasserabweisende Schicht, angeordnet auf der Ultraviolett-Sperrschicht,

05.12.99

- 4 -

wobei die wasserabweisende Schicht aus einem glasartigen wasserabweisenden Mittel gebildet ist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird auch eine Scheibe aus Wärmesperrendem Glas bereitgestellt, umfassend eine Glasscheibe, eine Wärme-Sperrschicht, angeordnet auf der Glasscheibe, und eine wasserabweisende Schicht, angeordnet auf der Wärme-Sperrschicht, wobei die wasserabweisende Schicht aus einem glasartigen wasserabweisenden Mittel gebildet wird.

Das glasartige wasserabweisende Mittel kann eine glasartige Matrix und ein darin inkorporiertes wasserabweisendes Material umfassen. Die glasartige Matrix kann aus einem Siliciumoxidgerüst, hergestellt aus Alkoxysilan, gebildet sein und das wasserabweisende Material umfaßt wasserabweisende Fluoralkylsilanmoleküle, welche in das Siliciumoxidgerüst inkorporiert sind.

Die Scheibe aus Ultraviolett-sperrendem Glas, welche die Ultraviolett-Sperrschicht und die wasserabweisende Schicht umfaßt, ist in der Lage, darauf aufgebrachte Ultraviolettstrahlen zu sperren oder zu blocken und auch darauf aufgebrachtes Wasser abzuweisen. Die Scheibe aus Wärmesperrendem Glas, welche die Wärme-Sperrschicht und die wasserabweisende Schicht umfaßt, ist in der Lage, darauf aufgebrachte Wärmestrahlen zu sperren oder zu blocken und auch darauf aufgebrachtes Wasser abzuweisen.

Da die wasserabweisende Schicht gleichzeitig als Deckschicht fungiert, macht sie weiterhin das Bilden einer Deckschicht in einem separaten Überzugsverfahren unnötig.

Die obigen und weitere Gegenstände, Details und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden genauen Beschreibung ihrer

bevorzugten Ausführungsformen, wenn man sie in Verbindung mit den beigegeführten Zeichnungen liest, ersichtlich.

Figur 1 ist eine schematische Querschnittsansicht einer Scheibe aus Ultraviolett-sperrendem Glas gemäß der vorliegenden Erfindung; und

Figur 2 ist eine schematische Querschnittsansicht einer Scheibe aus Wärme-sperrendem Glas gemäß der vorliegenden Erfindung.

Wie in Figur 1 gezeigt, umfaßt eine Scheibe 1 eines Ultraviolett-sperrenden Glases gemäß der vorliegenden Erfindung eine Glasscheibe 2, eine Aktivierungsschicht 3, abgelagert auf der Glasscheibe 2, eine Ultraviolett-Sperrschicht 4, abgelagert auf der Aktivierungsschicht 3 und eine wasserabweisende Schicht 5, abgelagert auf der Ultraviolett-Sperrschicht 4. Die Glasscheibe 2 kann z.B. eine Fensterglasscheibe eines Automobils sein. Wenn die Glasscheibe 2 eine Fensterglasscheibe eines Automobils ist, dann werden die Aktivierungsschicht 3, die Ultraviolett-Sperrschicht 4 und die wasserabweisende Schicht 5 nacheinander in der genannten Reihenfolge von der Innenseite der Scheibe 1 zu der Außenseite der Scheibe 1 hin angeordnet.

Ein Verfahren zur Herstellung der Scheibe 1 eines Ultraviolett-Sperrglases wird nachstehend im Hinblick auf die aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte beschrieben.

Reinigen einer Glasscheibe:

Eine Glasscheibe, auf der verschiedene Schichten abgelagert werden sollen, wird gereinigt, um ein Zwischenschichtablösen und Beschichtungsunregelmäßigkeiten zu vermeiden. Die Glasscheibe kann durch Ultraschallreinigen, Ultraviolettreinigen, Reinigen mit Cer-Polierrot, Reinigen mit einer Säure, Reinigen mit einem Alkali, Reinigen mit einem oberflächenaktiven Mittel einschließlich eines Detergenz, Reinigen mit einem

organischen Lösungsmittel einschließlich Freon o.dgl., entweder allein oder in Kombination gereinigt werden. Nachdem die Glasscheibe gereinigt ist, wird sie gespült, so daß darauf kein Reinigungsmittel verbleibt und dann getrocknet.

Ablagern einer Ultraviolett-Sperrschicht:

Eine Aktivierungsschicht und eine Ultraviolett-Sperrschicht werden nacheinander auf der Oberfläche der Glasscheibe wie folgt abgelagert:

(1) Behandlung mit einer Säure:

Die gereinigte Glasscheibe wird mit einer Säure gereinigt, um die Oberfläche der Glasscheibe zu aktivieren. Die Säure ist in Form einer verdünnten Lösung, die mindestens eine von Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure enthält, welche übliche Säuren sind. Die Säure sollte bevorzugt auf eine Konzentration im Bereich von 10 bis 30 % verdünnt werden. Die Glasscheibe wird in die verdünnte Lösung für eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 20 Minuten eingetaucht. Danach wird die Glasscheibe gespült, so daß das darauf keine Säure verbleibt, und dann getrocknet.

(2) Aktivierungsbehandlung:

Die Glasscheibe, die mit einer Säure behandelt worden ist, wird aktiviert, um die Bindefestigkeit zwischen der Glasscheibe und den Schichten, die darauf abgelagert werden, zu erhöhen. Das Aktivierungsmittel, das verwendet wird, um auf der Glasscheibe eine Aktivierungsschicht zu bilden, kann irgendeines der Haftmittel aus Silan, Titanat und Isocyanat umfassen, welche allgemeine Haftmittel zur Verwendung mit Glas sind. Besonders bevorzugt ist ein Haftmittel aus Aminosilan im Hinblick auf seine hohe Bindefestigkeit und lange Gebrauchsdauer.

(3) Beschichten einer Ultraviolett-Sperrschicht:

08.12.99

- 7 -

Ein Beschichtungsmittel enthaltend ein UVA wird auf die auf die Glasscheibe abgelagerte Aktivierungsschicht beschichtet und dann zu einer Ultraviolett-Sperrschicht gebrannt. Das UVA-enthaltende Beschichtungsmittel ist nicht auf ein bestimmtes Beschichtungsmittel begrenzt, sondern kann jedes Beschichtungsmittel einschließlich kommerziell erhältlicher Beschichtungsmittel sein. Das UVA umfaßt mindestens eines von Benzophenonen, einschließlich 2,4-Hydroxybenzophenon und 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, und Triazolen, einschließlich 2-(2'-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazol und 2-(2'-Hydroxy-3'-t-butyl-5-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol. Das Beschichtungsmittel umfaßt eine Matrix, in dem das UVA fixiert ist und welche hauptsächlich aus kolloidalem Siliciumoxid, Methyltrimethoxysilan, Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Carbonsäure besteht.

Das UVA-enthaltende Beschichtungsmittel kann auf die Aktivierungsschicht durch ein allgemeines Beschichtungsverfahren, wie etwa ein Tauchbeschichtungsverfahren, ein Spinnbeschichtungsverfahren, ein Sprühbeschichtungsverfahren oder ein Fließbeschichtungsverfahren beschichtet werden. Die Beschichtungsschicht des UVA-enthaltenden Beschichtungsmittels kann unter beliebigen Bedingungen gebrannt werden, soweit die Matrix ihre Festigkeit entwickelt und das UVA nicht zerstört wird. Insbesondere ist es bevorzugt, die Beschichtungsschicht bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 250 °C für eine Zeitdauer im Bereich von 5 bis 30 Minuten zu brennen.

Ablagern einer wasserabweisenden Schicht:

Ein wasserabweisendes Mittel wird auf die Ultraviolett-Sperrschicht beschichtet und dann zu einer wasserabweisenden Schicht gebrannt. Das wasserabweisende Mittel umfaßt eine glasartige Matrix bestehend aus einem Siliciumoxidgerüst, hergestellt aus Alkoxysilan, und ein wasserabweisendes Material, umfassend wasserabweisende Moleküle aus Fluoralkylsilan, welche in das Siliciumoxidgerüst inkorporiert sein können.

06.12.99

- 8 -

Die Matrix und das wasserabweisende Material werden in einem Lösungsmittel gelöst, mit Wasser und einem Katalysator hydrolysiert und dann zu einem wasserabweisenden Mittel kondensiert. Insbesondere wird das wasserabweisende Mittel wie folgt hergestellt:

Die folgenden Materialien:

(a) Ethylalkohol (Lösungsmittel) 853,20 g

(b) Tetraethoxysilan (Matrix) 100,00 g

und

(c) Heptadecafluorhexenyltrimethoxysilan
(wasserabweisendes Material) 2,73 g

werden zusammengegeben und zu einem einheitlichen Gemisch verrührt. Zu diesem Gemisch werden zugegeben:

(e) reines Wasser (zur Hydrolyse) 42,50 g

und

(f) 0,1 N Salzsäure (Katalysator) 52,70 g.

Das Gemisch wird hydrolysiert und dann kondensiert, indem es für etwa 1 Woche in einem geschlossenen Behälter stehengelassen wird.

Das wasserabweisende Mittel kann auf die Ultraviolett-Sperrschicht durch ein allgemeines Beschichtungsverfahren beschichtet werden, wie etwa ein Tauchbeschichtungsverfahren, ein Spinnbeschichtungsverfahren, ein Sprühbeschichtungsverfahren oder ein Fließbeschichtungsverfahren.

Wenn das Tauchbeschichtungsverfahren verwendet wird, dann wird das wasserabweisende Mittel so verwendet, wie es ist, und seine Beschichtungsdicke durch die Herausziehgeschwindigkeit kontrolliert, um nicht eine Interferenzfilmdicke zu erreichen. Wenn das Fließbeschichtungsverfahren oder andere Verfahren verwendet werden, wird das wasserabweisende Mittel mit einem Lösungsmittel zur Konzentrationskontrolle vor der Verwendung verdünnt. Die

08.12.99

- 9 -

Beschichtungsschicht des wasserabweisenden Mittels kann unter jeglichen Bedingungen gebrannt werden, soweit die glasartige Matrix ihre Festigkeit entwickelt und das UVA und das wasserabweisende Material nicht zerstört werden. Insbesondere ist es bevorzugt, die Beschichtungsschicht bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 250 °C für eine Zeitdauer im Bereich von 10 bis 60 Minuten zu brennen.

Um die Wirkungen und Vorteile der vorliegenden Erfindung zu bestätigen wurden das erfindungsgemäße Beispiel 1 und die Vergleichsbeispiele 1 bis 7 mit den in der unten angegebenen Tabelle 1 gezeigten jeweiligen Schichtstrukturen als Fensterglasscheiben für Automobile hergestellt und hinsichtlich ihrer Ultraviolett-Sperrfähigkeit und Wasserabweisfähigkeit in tatsächlichen Automobilversuchstests untersucht. Die Beständigkeit und die Anzahl an benötigten Beschichtungsschichten jeweils vom erfindungsgemäßen Beispiel 1 und von den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 wurden ebenfalls beurteilt.

Tabelle 1

	Innen	← Glas →	Außen	Schichtstruktur
erfindungsge- mäßes Bsp. 1				Glas + Aktivierungsschicht + UV-Sperrschicht + wasserabweisende Schicht
Vgl. Bsp. 1				Glas + Aktivierungsschicht + UV-Sperrschicht + Deckschicht
Vgl. Bsp. 2				Glas + Aktivierungsschicht + UV-Sperrschicht
Vgl. Bsp. 3				Glas + UV-Sperrschicht
Vgl. Bsp. 4				UV-Sperrschicht + Aktivierungsschicht + Glas
Vgl. Bsp. 5				UV-Sperrschicht + Aktivierungsschicht + Glas + wasserabweisende Schicht
Vgl. Bsp. 6	Deckschicht +			UV-Sperrschicht + Aktivierungsschicht + Glas
Vgl. Bsp. 7	Deckschicht +			UV-Sperrschicht + Aktivierungsschicht + Glas + wasserabweisende Schicht

33 12 99

06.12.99

- 11 -

Die Ultraviolett-Sperrfähigkeit wurde basierend auf der Sonneneinstrahlung in dem Automobil bestätigt, während es lief, und die Wasserabweisfähigkeit wurde basierend auf der Bewegung von Wassertropfchen auf den Scheiben aus Ultraviolett-sperrendem Glas bestätigt. Die Beständigkeit (Wetterbeständigkeit) wurde hinsichtlich einer Verschlechterung der Schichten durch ein Sonnenscheinwettermeter nach Ablauf von 500 Stunden gemessen, jeweils verbraucht durch die Anwendung von Ultraviolett-Strahlen für 48 Minuten und Wasser für 12 Minuten. Die Zahl an benötigten Beschichtungsschichten wurde hinsichtlich der Kosten jeder dieser Scheiben aus Ultraviolett-Sperrglas beurteilt. Die unten angegebene Tabelle 2 zeigt die Beurteilungen der untersuchten Scheiben aus Ultraviolett-sperrendem Glas. Hinsichtlich der Ultraviolett-Sperrfähigkeit zeigt in Tabelle 2 das Zeichen "○" fast keinen Sonnenbrand an und das Zeichen "X" zeigt einen bestätigten Sonnenbrand an. Hinsichtlich der Wasserabweisfähigkeit zeigt in Tabelle 2 das Zeichen "○" an, daß Wassertropfchen schnell von den Scheiben aus Ultraviolett-sperrendem Glas wegbewegt wurden, während das Auto lief, und das Zeichen "X" zeigt an, daß Wasserströpfchen auf den Scheiben aus Ultraviolett-sperrendem Glas verblieben. Hinsichtlich der Beständigkeit zeigt in Tabelle 2 das Zeichen "○" an, daß fast keine Verschlechterung der Schichten auftrat und das Zeichen "X" zeigt eine Verschlechterung der Schichten, die bestätigt wurde, an. Hinsichtlich der Zahl der benötigten Beschichtungsschichten zeigt in Tabelle 2 das Zeichen "⊙" ein bis zwei Schichten an, das Zeichen "○" zeigt drei Schichten an und das Zeichen "Δ" zeigt vier oder mehr Schichten an.

Tabelle 2

	UV-Sperrfähigkeit	wasserabweisende Fähigkeit	Beständigkeit	Kosten
erfind.gem. Bsp. 1	○	○	○	○
Vgl. Bsp. 1	○	X	○	○
Vgl. Bsp. 2	○	X	X	⊙
Vgl. Bsp. 3	X	○	○	⊙
Vgl. Bsp. 4	○	X	X	⊙
Vgl. Bsp. 5	○	○	X	○
Vgl. Bsp. 5	○	X	○	○
Vgl. Bsp. 7	○	○	○	Δ

Man kann aus Tabelle 2 sehen, daß das erfindungsgemäße Beispiel 1 im Hinblick auf die Ultraviolett-Sperrfähigkeit, die wasserabweisende Fähigkeit und die Beständigkeit zufriedenstellend ist und eine relativ kleine Zahl an Beschichtungsschichten erfordert, die Vergleichsbeispiele 1, 2, 4, 6 keine wasserabweisende Fähigkeit aufweisen, Vergleichsbeispiel 3 keine Ultraviolett-Sperrfähigkeit aufweist und Vergleichsbeispiel 7 eine große Zahl an Beschichtungsschichten erfordert.

Die Scheibe aus Ultraviolett-sperrndem Glas gemäß der vorliegenden Erfindung weist eine Ultraviolett-Sperrfähigkeit und eine wasserabweisende Fähigkeit auf, erfordert kein Überzugsverfahren, da die wasserabweisende Schicht, welche eine glasartige Matrix umfaßt, gleichzeitig als Deckschicht wirkt und erfordert somit eine relativ kleine Zahl an Beschichtungsschichten und weist eine Ultraviolett-Sperrschicht auf, deren Zerstörung verhindert wird, da die wasserabweisende Schicht dazu dient, Wasser von einem Eindringen in die Ultraviolett-Sperrschicht abzuhalten.

Wie in Figur 2 gezeigt, umfaßt eine Scheibe 11 eines Wärme-sperrenden Glases gemäß der vorliegenden Erfindung eine Glasscheibe 12, eine Wärme-Sperrschicht 14, abgelagert auf der Glasscheibe 12 und eine wasserabweisende Schicht 15, abgelagert auf der Wärme-Sperrschicht 14. Die Glasscheibe 12 kann z.B. eine Automobilfensterglasscheibe sein. Wenn die Glasscheibe 12 eine Automobilfensterglasscheibe ist, dann werden die Wärme-Sperrschicht 14 und die wasserabweisende Schicht 15 nacheinander in der genannten Reihenfolge von der Innenseite der Scheibe 11 zur Außenseite der Scheibe 11 hin angeordnet.

Ein Verfahren zur Herstellung der Scheibe 11 eines Wärme-sperrenden Glases wird nachstehend im Hinblick auf die aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte beschrieben.

Reinigen einer Glasscheibe:

Eine Glasscheibe, auf der verschiedene Schichten abgelagert werden sollen, wird gereinigt, um eine Ablagerung von Schmutz, eine Zwischenschichtablösung und Beschichtungsunregelmäßigkeiten zu vermeiden. Die Glasscheibe kann in der gleichen Weise wie die Glasscheibe 1 eines Ultraviolett-sperrenden Glases gereinigt werden.

Ablagerung einer Wärme-Sperrschicht:

Eine Wärme-Sperrschicht wird auf der Oberfläche der Glasscheibe abgelagert. Die Wärme-Sperrschicht wird aus Titan, Chrom o.dgl. hergestellt und auf der Glasscheibe durch ein Vakuumverfahren in einer Stickstoff, Sauerstoff und Argon enthaltenden Atmosphäre abgeschieden. Bevorzugt sollte ein Material auf Chrombasis als Material für die Wärme-Sperrschicht verwendet werden, da ein Material auf Titan-Nitrid-Basis dazu tendiert, sich in Titanoxid umzuwandeln, wenn ein wasserabweisendes Mittel nachfolgend gebrannt wird.

Ablagerung einer wasserabweisenden Schicht:

Ein wasserabweisendes Mittel wird auf die Wärme-Sperrschicht beschichtet und dann zu einer wasserabweisenden Schicht gebrannt. Wenn die wasserabweisende Schicht nach Ablauf einer beträchtlichen Zeitdauer gebildet wird, nachdem die Wärme-Sperrschicht abgelagert worden ist, ist es bevorzugt, die Anordnung in der gleichen Weise zu reinigen, in der die Glasscheibe zuerst gereinigt wurde. Die wasserabweisende Schicht wird aus der gleichen Matrix und dem gleichen wasserabweisenden Material hergestellt und das wasserabweisende Mittel wird in der gleichen Weise hergestellt, wie bei der Scheibe aus Ultraviolett-sperrendem Glas. Nachdem das wasserabweisende Mittel auf die Wärme-Sperrschicht beschichtet ist, kann es unter jeglichen Bedingungen gebrannt werden, soweit die glasartige Matrix ihre Festigkeit entwickelt und das wasserabweisende Material nicht zerstört wird. Insbesondere ist es bevorzugt, die Beschichtungsschicht bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 400 °C, mehr bevorzugt von 200 bis 300 °C zu brennen.

Um die Wirkungen und Vorteile der vorliegenden Erfindung zu bestätigen, wurden das erfindungsgemäße Beispiel 2 und die Vergleichsbeispiele 8 bis 14 mit den in der unten angegebenen Tabelle 3 gezeigten jeweiligen Schichtstrukturen als Automobilfensterglasscheiben hergestellt und hinsichtlich ihrer Wärmereflexionsfähigkeit und ihrer wasserabweisenden Fähigkeit in tatsächlichen Automobilfahrttesten untersucht. Das Aussehen, die Beständigkeit (Verschleißbeständigkeit und Wetterbeständigkeit) und die erforderliche Anzahl an Beschichtungsschichten jeweils von Erfindungsbeispiel 2 und den Vergleichsbeispielen 8 bis 14 wurden ebenfalls beurteilt. Beim erfindungsgemäßen Beispiel 2 und den Vergleichsbeispielen 8 bis 14 war die Glasscheibe jeweils eine Rohscheibe mit Bronze 5,0 t, die Wärme-Sperrschicht war aus CrOxNy (5 nm) hergestellt und eine Schutzschicht (Deckschicht) war aus SnO₂ (10 nm) + Ta₂O₅ (5 nm) hergestellt.

Tabelle 3

	Innen	← Glas →	Außen	Schichtstruktur
erfindungsge- mäßes Bsp. 2				Glas + Wärme-Sperrschicht + wasserabweisende Schicht
Vgl. Bsp. 8				Schutzschicht + Wärme-Sperrschicht + Glas
Vgl. Bsp. 9				Wärme-Sperrschicht + Glas
Vgl. Bsp. 10				Glas + wasserabweisende Schicht
Vgl. Bsp. 11				Schutzschicht + Wärme-Sperrschicht + Glas + wasserabweisende Schicht
Vgl. Bsp. 12				Glas + Wärme-Sperrschicht + Schutzschicht
Vgl. Bsp. 13				Glas + Wärme-Sperrschicht
Vgl. Bsp. 14				Glas + Wärme-Sperrschicht + Schutzschicht + wasserabweisende Schicht

09.10.99

Das Wärmereflexionsvermögen wurde bestätigt, basierend darauf, ob ein Insasse des Automobils eine Verringerung der Hitze ($\Delta T_g \geq$ einige %) spürte oder nicht. Die wasserabweisende Fähigkeit wurde bestätigt, basierend darauf, ob Wassertröpfchen schnell von den Scheiben aus Wärme-sperrendem Glas wegbewegt wurden, während das Automobil bei einer Geschwindigkeit von einigen 10 km/h lief. Beim Aussehen wurde bestätigt, ob das Reflexionsvermögen von jeweils der beschichteten und unbeschichteten Oberflächen der Scheiben aus Wärme-sperrendem Glas ähnlich dem von Glas ($R \leq 7 \%$) ist oder nicht. Die Verschleißbeständigkeit wurde bestätigt basierend darauf, ob die Beschichtungsschichten durch 1000 abrasive Wirkungen durch ein CS-10F Abrasivteil, 500 g eines Taber's Abrasionsbeständigkeitstesters verschlechtert wurden oder nicht. Die Verschleißbeständigkeit wurde bestätigt gemessen hinsichtlich einer Verschlechterung der Schichten durch ein Sonnenscheinwettermeter nach Ablauf von 500 Stunden, jeweils verbraucht durch die Anwendung von Ultraviolettstrahlen für 48 Minuten und reinem Wasser für 12 Minuten. Die erforderliche Zahl an Beschichtungsschichten wurden hinsichtlich der Kosten für jede der Scheiben aus Wärme-sperrendem Glas beurteilt. Die unten angegebene Tabelle 4 zeigt Beurteilungen der untersuchten Scheiben aus Wärme-sperrendem Glas. Hinsichtlich des Wärmereflexionsvermögens zeigt in Tabelle 4 das Zeichen "○" an, daß der Insasse eine Verringerung der Hitze spürte und das Zeichen "X" zeigt an, daß der Insasse keine Hitzeverringerung spürte. Hinsichtlich der wasserabweisenden Fähigkeit zeigt in Tabelle 4 das Zeichen "○" an, daß Wassertröpfchen schnell von den Scheiben aus Wärme-sperrendem Glas entfernt wurden, während das Automobil fuhr, und das Zeichen "X" zeigt an, daß Wassertröpfchen auf den Scheiben aus Wärme-sperrendem Glas verblieben. Hinsichtlich der Verschleißbeständigkeit zeigt in Tabelle 4 das Zeichen "○" fast keine Verschlechterung der Schichten an und das Zeichen "X" zeigt eine Verschlechterung der Schichten an, die visuell bestätigt wurde. Hinsichtlich der Wetterbeständigkeit zeigt in Tabelle 4 das Zeichen "○" fast keine Verschlechterung der Schichten an und das Zeichen "X" zeigt eine

06.12.99

- 17 -

Verschlechterung der Schichten an, die visuell bestätigt wurde. Hinsichtlich der erforderlichen Zahl an Beschichtungsschichten zeigt in Tabelle 4 das Zeichen "⊙" eine Schicht an, das Zeichen "○" zeigt zwei Schichten an und das Zeichen "Δ" zeigt drei Schichten an.

Tabelle 4

	Zusätzliche Funktionen			Beständigkeit		Kosten
	Wärmereflexionsvermögen	Wasserabweisfähigkeit	Aussehen	Verschleißbeständigkeit	Wetterbeständigkeit	
erf.gem. Beispiel 2	○	○	○	○	○	○
Vgl.Bsp. 8	○	X	Δ	X	○	⊙
Vgl.Bsp. 9	X	X	Δ	○	X	⊙
Vgl.Bsp. 10	○	○	○	○	○	⊙
Vgl.Bsp. 11	○	○	○	○	○	Δ
Vgl.Bsp. 12	○	X	Δ	○	○	⊙
Vgl.Bsp. 13	○	X	Δ	X	X	⊙
Vgl.Bsp. 14	○	○	○	○	○	Δ

Die optischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Beispiels 2 und der Vergleichsbeispiele 8 bis 14 sind unten stehend in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

	Durchlässigkeit $Y_{a(a,b)}T_g$	Reflexionsvermögen $R_{a(a,b)}$	
		Innen	Außen
erf.gem. Bsp. 2	72,2 (0,07, 5,77) 63,3	5,9 (0,28, 2,18)	5,2 (0,45, 2,61)
Vgl. Bsp. 8	70,9 (0,10, 4,67) 62,2	9,7 (-0,04, -2,94)	8,1 (0,38, -0,68)
Vgl. Bsp. 9	71,5 (0,19, 5,11) 63,3	7,3 (0,27, 1,87)	6,2 (0,42, 0,94)
Vgl. Bsp. 10	75,7 (0,00, 3,69) 66,9	5,7 (0,33, 0,92)	5,4 (0,33, 1,77)
Vgl. Bsp. 11	72,2 (0,23, 4,83) 63,6	6,9 (-1,06, -1,84)	5,9 (0,33, 0,83)
Vgl. Bsp. 12	70,9 (0,10, 4,67) 62,2	8,1 (0,38, -0,68)	9,7 (-0,04, -2,94)
Vgl. Bsp. 13	71,5 (0,19, 5,11) 63,3	6,2 (0,42, 0,94)	7,3 (0,27, 1,87)
Vgl. Bsp. 14	72,6 (0,13, 5,18) 63,8	6,5 (0,24, 2,51)	5,7 (0,25, 1,90)

Wie man aus den Tabellen 4 und 5 verstehen kann, ist das erfindungsgemäße Beispiel 2 zufriedenstellend hinsichtlich des Wärmereflexionsvermögens, der Wasserabweisfähigkeit, des Aussehens, der Beständigkeit und es erfordert eine relativ kleine Zahl an Beschichtungsschichten, die Vergleichsbeispiele 8 bis 13 sind nicht zufriedenstellend im Hinblick auf all die Eigenschaften Wärmereflexionsvermögen, Wasserabweisfähigkeit, Aussehen und Beständigkeit und Vergleichsbeispiel 14 ist zufriedenstellend im Hinblick auf all die Eigenschaften Wärmereflexionsvermögen, Wasserabweisfähigkeit, Aussehen und Beständigkeit, erfordert aber eine größere Zahl an Beschichtungsschichten.

Die Scheibe aus Wärme-sperrendem Glas gemäß der vorliegenden Erfindung hat eine Wärme-Sperrfähigkeit und eine Wasserabweisfähigkeit, erfordert kein Überzugsverfahren, da die wasserabweisende Schicht, welche eine glasartige Matrix umfaßt, gleichzeitig als Deckschicht dient und erfordert folglich eine relativ kleine Zahl an Beschichtungsschichten und weist kein grelles Aussehen auf, da die wasserabweisende Schicht einen Brechungsindex von etwa 1,4 aufweist, welcher niedriger ist als der

06.12.99

- 19 -

Brechungsindex (1,8 bis 2,0) einer Deckschicht, welche ansonsten auf der Wärme-Sperrschicht abgelagert werden würde.

Die Prinzipien der vorliegenden Erfindung sind auf eine Glasscheibe anwendbar, die mit einer Deckschicht (Schutzschicht) für eine erhöhte Oberflächenhärte bedeckt ist und auch zum Zweck der Erhöhung der Verschleißfestigkeit einer beschichteten Grundplatte.

Auch wenn hier das beschrieben worden ist, was gegenwärtig als bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung betrachtet wird, ist zu verstehen, daß die Erfindung in anderen spezifischen Formen ausgestaltet werden kann, ohne von ihren wesentlichen Eigenschaften abzuweichen. Die vorliegenden Ausführungsformen werden deshalb in jeder Hinsicht als veranschaulichend und nicht als begrenzend betrachtet. Der Umfang der Erfindung wird eher durch die folgenden Ansprüche als durch die vorhergehende Beschreibung angezeigt.

05.12.99

- 1 -

Europäische Patentanmeldung

Nr. 95 307 981.1

Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

21631P DEU/WWMD

Ansprüche

1. Scheibe aus Glas, umfassend:
eine Glasscheibe;
eine Ultraviolett-Sperrschicht oder eine Wärme-Sperrschicht
angeordnet auf der Glasscheibe; und
eine wasserabweisende Schicht, angeordnet auf der
Ultraviolett-Sperrschicht oder der Wärme-Sperrschicht, wobei die
wasserabweisende Schicht aus einem glasartigen
wasserabweisenden Mittel gebildet ist.
2. Glasscheibe nach Anspruch 1, worin das glasartige
wasserabweisende Mittel eine glasartige Matrix und ein darin
inkorporiertes wasserabweisendes Material umfaßt.
3. Glasscheibe nach Anspruch 2, worin die glasartige Matrix aus einem
Siliciumoxidgerüst, hergestellt aus Alkoxysilan, gebildet ist und das
wasserabweisende Material wasserabweisende
Fluoralkylsilanmoleküle umfaßt, die in das Siliciumoxidgerüst
inkorporiert sind.
4. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche
weiterhin eine Aktivierungsschicht umfaßt, die zwischen der
Glasscheibe und der Ultraviolett-Sperrschicht angeordnet ist.

08.12.99

EP 95 307 981.1

1/1

FIG. 1

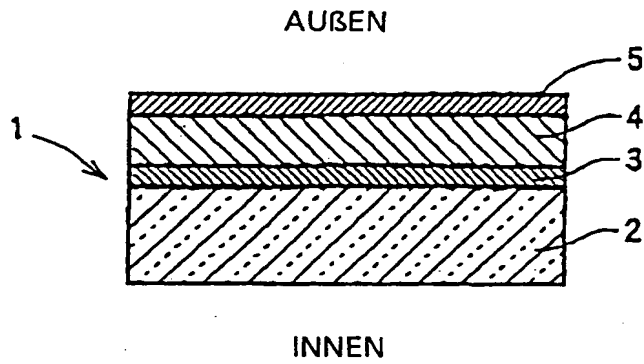


FIG. 2

